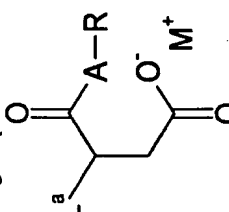
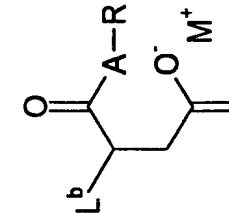


| | |
|--|--|
| <p>2003-103638/09 A17 H07 M14 (A95 A97 H06) BADI 2001.05.22</p> <p>BASF AG *WO 200294889-A2</p> <p>2001.05.22 2001-1025158(+2001DE-1025158) (2002.11.28) C08F 8/14</p> <p>Low- and high-mol. wt. mono- ester and mono-amide compounds of polyisobutylene-succinic acid, used as emulsifiers and anti-wear or anti-corrosion additives, e.g. in water-in-fuel emulsions or detergents (Ger)</p> <p>C2003-026309 N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW) R(AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZM ZW)</p> <p>Addnl. Data: HUEFFER S, SCHWAB P, SCHUERMAN G, RATH H P, MACH H, SCHAUSSE E 2002.05.17 2002WO-EP05516</p> | <p>A(10-E1, 12-T3A, 12-W2A, 12-W12A, 12-W12B, 12-W12C) H(6-D, 7-G8) M(14-F1)</p> <p>in which the polyisobutylene groups have number-average mol. wts. of 300-1000 (compounds Ia) or 2000-20000 (compounds Ib).</p> <p>DETAILED DESCRIPTION</p> <p>Compounds of formula (Ia) and (Ib) containing at least 20 wt% of the group A-R,</p> |
| <p>(Ia)</p>  <p>(Ib)</p>  | <p>La = a polyisobutenyl group with a number-average mol. wt. (Mn) of 300-1000;</p> |
| <p>NOVELTY</p> <p>Mono-esters and mono-amides of polyisobutylene-succinic acid</p> | <p>WO 200294889-A+</p> |

| | |
|--|--|
| <p>Lb = a polyisobutenyl group with an Mn of 2000-20000; A = O, NH or NR¹; M = H, an alkali metal ion, 0.5 alkaline earth metal ion or ammonium (optionally with one or more H replaced by alkyl); R = linear or branched saturated hydrocarbyl substituted with at least OH, NH₂ or NH₃⁺ group and optionally one or more -C(O)H groups, optionally containing one or more non-adjacent -O- and/or sec. amino and/or tert. amino groups and optionally with alkyl groups replacing one or more of the H atoms in the NH₂ or NH₃⁺ groups; R¹ = saturated hydrocarbyl, optionally substituted as for R. INDEPENDENT CLAIMS are also included for</p> | <p>converting any free carboxyl groups into salts with ammonia, amines or alkali (or alkaline earth) metal compounds; (iii) fuel, lubricants, fuel additive concentrates, lubricant additive concentrates and water-containing liquids containing (Ia) and/or (Ib) and/or mixtures as above, preferably water-in-fuel emulsions containing 60-95 wt% fuel (preferably diesel), 3-35 wt% water and 0.2-10 (preferably 0.5-5) (Ia) and/or (Ib) as emulsifier; (iv) detergent and cleaner formulations containing (Ia) and/or (Ib) and/or mixtures as above; (v) a method for the production of emulsions as in (iii) and (iv) by mixing the components together and emulsifying the mixture by known methods, preferably in a mixing jet.</p> |
| <p>(i) mixtures containing (a) not more than 99 (preferably 98-80, especially 97-85) wt% (Ia) and at least 1 (preferably 2-20, especially 3-15) wt% (Ib), in which the amounts of A-R are at least 10 wt% in (Ia) and at least 20 wt% in (Ib); (ii) a method for the production of (Ia) and (Ib) by reacting polyisobutylene with fumaric acid or its diacid chloride or with maleic acid or its diacid chloride or anhydride, reacting the product with ethylene oxide, propylene oxide, alkanolamines, polyamines, oligo-alcohols, polyols, oligo-alkylene glycols, polyalkylene glycols, carbohydrates or sugars and optionally</p> | <p>USE As surfactants, emulsifiers, anti-wear additives, lubrication-improving or corrosion-inhibiting additives in fuels, lubricants and fuel additive or lubricant additive concentrates, or as corrosion inhibitors in aqueous fluids, especially as emulsifiers in the production of water-in-oil emulsions (preferably water-in-fuel emulsions) or as surfactants for industrial and cosmetic detergents and cleaners (claimed).</p> |

2003-103638/09

ADVANTAGE

Polyisobutylene-based emulsifiers without the disadvantages of prior-art compounds, e.g. difficulties in achieving constant viscosity due to the presence of by-products in varying amounts, phase-separation of unstable emulsions in storage etc. These emulsifiers can be used in high concentration to give stable emulsions which (in water-in-fuel emulsions) enable complete combustion of the fuel with no substantial residue.

EXAMPLE

400 g Pluriol E 600 (RTM: polyethylene glycol; degassed at 90°C) was treated over 5 minutes at 80°C with a solution of 790 g PIBSA 1000 (polyisobutylene-succinic anhydride based on Glissopal; Mn = 1000; Mw/Mn = 1.31; saponification number [SN] = 95) in 450 g heptane. The mixture was then heated gradually to 140°C with distillation of heptane at 350 mbar and kept at 140°C for 3 hours, to give a yellow product (F) with a viscosity of 1650 mm²/s at 100°C, an OH number of 43 and an acid number of 40. A mixture of 75 g of a 45% methanolic solution of choline and 150 g Mihatol (RTM:

paraffin solvent) was heated at 50°C and 50 mbar for 45 minutes to remove the methanol, treated with 200 g PIBSA 550 (as above; Mn = 550; SN = 148), heated to 90°C over 15 min, heated to 170°C after 60 min, stirred for 2 hours and filtered to give compound (L). A water-in-fuel emulsion with a droplet size of 2.2 (6.2) microns was obtained by homogenizing (high-speed stirrer; 24000 r.p.m.) a mixture of 0.2 wt% ethoxylated 13C alcohol (5 EO units), 0.3 wt% (F), 1.6 wt% (L), 76 wt% diesel fuel (EN 590), 20 wt% water, 0.4 wt% glyoxal and 1.5 wt% ammonium nitrate. This product showed an emulsion content of more than 95 (58) % after 12 weeks at room temperature, 100 (75) % after 1 week at 70°C or 65 (64) % after 1 week at -20°C. Iron test panels showed no corrosion after 24 hours in this emulsion at 40°C, whereas there was corrosion on more than 50% of the surface if the ethoxylated alcohol was used as the sole emulsifier. Values in brackets are for an emulsion in which components (F) and (L) were replaced by an emulsifier (M) obtained by reacting 300 g PIBSA 2300 (Mn = 2300) and 200 g PIBSA 1000 (Mn = 1000) with 17.2 g ethylene glycol.

|WO 200294889-A+2|

DEFINITIONS

Preferred Definitions: La and Lb = polyisobutenyl groups with Mn values of 350-950 (preferably 350-650) and 2000-12000 (preferably 2300-5000) respectively and with a polydispersity of not more than 3.0, preferably 1.1-2.0, at least 80 wt% of which consists of isobutylene units. A = -O-, R = a monovalent residue of an oligomer or polymer of ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO) or of an EO/PO block copolymer.

TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Compounds: The amount of A-R in (Ia) and (Ib) is at least 25 wt%, preferably 35-60 wt%. Preferred Mixtures: Mixtures in which the amount of A-R in (Ia) is at least 15 (most preferably 35-60) wt% and the amount of A-R in (Ib) is at least 25 (preferably 35-60) wt%. Preferred Formulations: Emulsions containing (Ia) and/or (Ib) together with other emulsifier(s) (preferably sorbitan mono-oleate, ethoxylated 13C oxo-alcohols or ethoxylated alkylphenols) and/or biocidal agent(s) (preferably ammonium nitrate and/or glyoxal, especially glyoxal). (35pp1712DwgNo.0/0)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

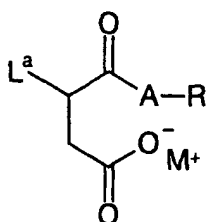
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/094889 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/14 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigschafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05516
- (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 2002 (17.05.2002) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Luitpoldstr. 19, 67063 Ludwigschafen (DE). SCHWAB, Peter [DE/DE]; Krähöhlenweg 23, 67098 Bad Dürkheim (DE). SCHÜRMANN, Gregor [DE/DE]; Keplerstr. 17, 68723 Schwetzingen (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 25 158.0 22. Mai 2001 (22.05.2001) DE

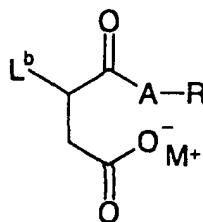
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LOW-MOLECULAR AND HIGH-MOLECULAR EMULSIFIERS, PARTICULARLY BASED ON POLYISOBUTYLENE, AND MIXTURES THEREOF

(54) Bezeichnung: NIEDER- UND HOCHMOLEKULARE EMULGATOREN, INSBESONDERE AUF BASIS VON POLYISOBUTYLEN, SOWIE DEREN MISCHUNGEN



(Ia)



(Ib)

(57) Abstract: The invention relates to low-molecular and high-molecular diblock emulsifiers, particularly based on polyisobutylene, of general formulas (Ia) and (Ib), and to mixtures thereof, whereby: L^a represents a polyisobutylene group having a numerical average molecular weight M_n ranging from 300 to 1000; L^b represents a polyisobutylene group having a numerical average molecular weight M_n ranging from 2000 to 20000; -A- represents -O-, -N(H)- or N(R¹)-; M⁺ represents H⁺, an alkali metal ion, 0.5 alkaline-earth metal ions or NH₄⁺, whereby in NH₄⁺, one or more H's can be substituted by alkyl radicals; R represents a linear or branched saturated hydrocarbon radical, which supports

at least one substituent selected from the group consisting of OH, NH₂ or NH₃⁺ and optionally supports one or more C(O)H groups while optionally containing one or more non-adjacent -O- and/or secondary amines and/or tertiary amines and, in the NH₂ or NH₃⁺ groups, one or more H's can be substituted by alkyl radicals, and; R¹ represents a linear or branched saturated hydrocarbon radical, which optionally supports one or more substituents selected from the group consisting of OH, NH₂, NH₃⁺ or C(O)H while optionally containing one or more non-adjacent -O- and/or secondary amines and/or tertiary amines and, in the NH₂ or NH₃⁺ groups, one or more H's can be substituted by alkyl radicals, and the proportion of A-R on the compound of general formula (Ib) equals at least 20 wt. %.

WO 02/094889 A2

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft nieder- und hochmolekulare Diblockemulgatoren, insbesondere auf Basis von Polyisobutylen, der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) sowie deren Mischungen, wobei L^a eine Polyisobutylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 und L^b eine Polyisobutylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 ist, -A- für -O-, -N(H)- oder N(R¹)- steht, M⁺ für H⁺, ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH₄⁺ steht, wobei in NH₄⁺ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂ oder NH₃⁺ und gegebenenfalls ein oder mehrere C(O)H-Gruppen trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte -O- und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH₂- oder NH₃⁺-Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und R¹ für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂, NH₃⁺ oder C(O)H trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte -O- und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH₂- oder NH₃⁺-Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.



Heidelberg (DE). **SCHAUSS, Eckard** [DE/DE]; Kirchenstrasse 1, 67259 Heuchelheim (DE).

- (74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

- (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Nieder- und hochmolekulare Emulgatoren, insbesondere auf Basis von
Polyisobutylen, sowie deren Mischungen**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft nieder- und hochmolekulare Verbindungen, insbesondere auf Basis von Polyisobutylen, sowie deren Mischungen, welche als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sowie die Emulsionen selbst.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung solcher Verbindungen als Additive für Kraftstoffe und Schmierstoffe, sowie als korrosionsinhibierender Zusatz in wasserhaltigen Flüssigkeiten, sowie Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoff- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate und wasserhaltige Flüssigkeiten enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Aus dem Stand der Technik sind Verbindungen verschiedenen Typs mit Emulgiereigenschaften bekannt. Unter anderem werden Derivate des mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids in verschiedenen Anwendungen eingesetzt.

So beschreibt beispielsweise die US-A 4,225,447 Wasser-in-Öl-Emulsionen, welche als Schmiermittel eingesetzt werden und ein mit einer Alkylenylgruppe (wie einer Polyisobutylenylgruppe) substituiertes Bernsteinsäureanhydrid, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 3000 g/mol, ein (Erd)Alkalimetallsalz einer mit einer Alkenylgruppe substituierten Bernsteinsäure oder ein mit einer Alkenylgruppe substituiertes Bernsteinsäureamid als Emulgator enthalten, gegebenenfalls in Kombination mit dem Salz einer Harzsäure.

Die EP-A 0 156 572 beschreibt die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen auf der Basis von mit Polyisobutylenylgruppen substituierten Bernsteinsäurederivaten, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, mit einer anionischen Gruppe zur Herstellung von Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen. Als anionische Gruppen kommen Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat-, Sulfonat- und Carboxymethylgruppen in Betracht.

- 2 -

Die am 25.1.2000 eingereichte Deutsche Anmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen 100 03 105.6 beschreibt den Einsatz von alkoxylierten Polyisobutylenen als Emulgatoren in Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen. Diese alkoxylierten Polyisobutylene können durch die allgemeine Formel $R-(CH_2)_n-(O-A)_m-OH$ beschrieben werden. R ist dabei ein Polyisobutylen mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 300 bis 2300, vorzugsweise 500 bis 2000. A ist ein Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Zahl m ist eine Zahl von 1 bis 200, die so gewählt ist, daß das alkoxylierte Polyisobutylen 0,2 bis 1,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C₄-Einheit, vorzugsweise 0,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C₄-Einheit, enthält; n ist entweder 0 oder 1.

10

Die am 28.7.2000 eingereichte Deutsche Anmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen 100 36 956.1 beschreibt u. a. die Verwendung von Amiden der allgemeinen Formel $R^1R^2NR^3$ als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen, wobei R³ für einen Acylrest einer Mono- oder Polycarbonsäure steht, und R¹ u. a. von einem Poly-1-Butylen, -2-Butylen oder -iso-Butylen oder Gemischen davon abgeleitet und R² ein Polyalkylenpolyamin- oder ein Polyalkyleniminrest sein kann.

15

Die WO 00/15740 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die als Emulgatoren zwei über einen Linker wie Alkanolamin, Polyamin oder Polyol verknüpfte Bernsteinsäurederivate enthalten, die mit Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutylenylgruppen substituiert sind, wobei in einem Ausführungsbeispiel das eine Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutylenylgruppe mit 8 bis 25 C-Atomen und das andere Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutylenylgruppe mit 50 bis 400 C-Atomen enthält.

20

Aus der GB-A 2,157,744 sind Bohrflüssigkeiten bekannt, die sowohl Pfropf- oder Blockcopolymere von Polycarbonsäuren und Polyethylenglykol, als auch Verbindungen enthalten, die aus einem mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrid, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, und Polyolen, Polyaminen, Hydroxycarbonsäuren oder Aminoalkoholen hergestellt werden.

30

Die US 4,708,753 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die unter anderem als Emulgatoren Mono- oder Disalze von Bernsteinsäure mit Aminen oder Aminsalze von Bernsteinsäuremonoestern enthalten. Diese Salze entstehen durch Umsetzung von Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen oder Polyolen mit Bernsteinsäureanhydriden, die mit C₂₀-C₅₀₀-Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutylenylgruppen substituiert sind. In

35

den Beispielen werden nur die Salze von Bernsteinsäuren oder deren Monoestern beschrieben, die eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 950 bzw. 1700 tragen.

- 5 Reibungsvermindernde Additive für Kraft- und Schmierstoffe sind ebenso wie Emulgatoren bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

So beschreibt die US 5,858,029 reibungsvermindernde Additive für Kraft- und Schmierstoffe, wobei insbesondere Verbindungen der Formel $R^1(-OR^2)_aNH(CO)-R^3-OH$ als reibungsvermindernde Additive verwendet werden, worin R^1 für einen C_1 - bis C_{60} -Alkylrest, R^2 für einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, a für eine ganze Zahl von 1 bis 12 und R^3 für C_1 - bis C_4 -Alkylen oder substituiertes Alkylen oder Cycloalkylen stehen. Zusätzlich können als Dispergiermittel mit Polyisobutylenylgruppen substituierte Succinimide und als Tenside Polyalkylenamine wie Polyisobutylenamine enthalten sein.

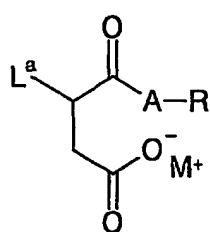
15 Die oben genannten, aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen weisen hinsichtlich Herstellung und/oder Produkteigenschaften verschiedene Nachteile auf. Bei einigen Verbindungen fallen bei der Synthese in unterschiedlicher Ausbeute Nebenprodukte an, die – wenn sie nicht entfernt werden – die Einstellung einer gleich-
20 bleibenden Viskosität des Emulgators erschweren können. Nachteile können sich auch bei der Herstellung von Emulsionen ergeben: häufig weisen die Emulsionen nur eine ungenügende Stabilität auf, so dass bei der Lagerung eine Phasentrennung auftritt. Die verwendeten Emulgatoren müssen deshalb in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, um die Ausbildung einer stabilen Emulsion zu ermöglichen.

25 Daher besteht ein Bedarf an Verbindungen, die als Emulgatoren eingesetzt werden können und die genannten Nachteile nicht aufweisen. Vor allem im Bereich der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen werden Emulgatoren benötigt, die relativ stabile Emulsionen erzeugen und zudem eine möglichst vollständige und weitgehend rückstandsfreie
30 Verbrennung des Kraftstoffs ermöglichen.

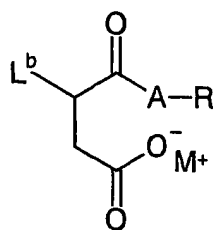
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Verbindungen bereitzustellen, welche als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt werden können.

35 Die obige Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib)

- 4 -



(Ia)



(Ib)

5 wobei L^a für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 steht,

L^b für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 steht,

10 $-A-$ für $-O-$, $-N(H)-$ oder $-N(R^1)-$ steht,

M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,

15 R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere $C(O)H$ -Gruppen trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte $-O-$ und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste

20 ersetzt sein können, und R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 , NH_3^+ oder $C(O)H$ trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte $-O-$ und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,

25 und

der Anteil von $A-R$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.

30 Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in denen der Anteil des hydrophilen Restes $A-R$ bei niedrigeren Werten wie 5,2 bis 15,2 Gew.-% liegt, sind an sich bekannt und werden in GB-A 2,157,744 und US 4,708,753 beschrieben. Es werden darin jedoch nicht die

vorteilhaften Eigenschaften als Emulgator erkannt, die bei den erfindungsgemäßen Verbindungen mit einem A-R-Anteil von ≥ 20 Gew.-% eintreten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können sowohl einzeln als auch im Gemisch als
5 Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden. Es lassen sich stabilere Emulsionen erzeugen als bei Verwendung herkömmlicher Emulgatoren.

Insbesondere die Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) können als über einen Linker verknüpfte Diblockemulgatoren aufgefasst werden, wobei der lipophile Block L^a bzw. L^b über eine kovalente C-C-Bindung und der hydrophile Block R bzw. R^1 über eine Ester-
10 oder Amidbindung an den Linker Bernsteinsäure geknüpft ist.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in denen

– L^a für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von
15 350 bis 950, insbesondere von 350 bis 650, steht, und/oder

– L^a für eine Polyisobutylenylgruppe steht, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweist, und/oder

20 – der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-% beträgt, und/oder

– R aus $[-CH_2-CH_2-X]-$, $[-CH(CH_3)-CH_2-X]-$ und/oder $[-CH_2-CH(CH_3)-X]-$ Einheiten aufgebaut ist, mit $X = O$ oder NH .

25

Bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib), in denen

– L^b für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von
2000 bis 12000, insbesondere von 2300 bis 5000 steht, und/oder

30

– L^b für eine Polyisobutylenylgruppe steht, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweist, und/oder

– der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 25
35 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-% beträgt, und/oder

- 6 -

– R aus $[-CH_2-CH_2-X]-$, $[-CH(CH_3)-CH_2-X]-$ und/oder $[-CH_2-CH(CH_3)-X]-$ Einheiten aufgebaut ist, mit $X = O$ oder NH .

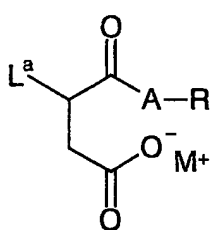
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib), in denen A
5 $= -O-$ und R ein monovalenter Rest eines Oligomeren oder Polymeren von Ethylen- und/oder Propylenoxid oder ein monovalenter Rest eines Blockcopolymeren von Ethylen- und Propylenoxid ist.

Besonders effektive Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in
10 denen L^a für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 950, insbesondere von 350 bis 650, steht, wobei diese Polyisobutylenylgruppe gegebenenfalls eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, hat.

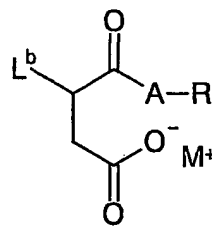
Es hat sich gezeigt, daß die Gesamtmenge an Emulgator zur Herstellung stabiler
15 Emulsionen gesenkt werden kann, wenn

als Emulgator eine Mischung eingesetzt wird enthaltend

(a) höchstens 99 Gew.-%, bevorzugt von 98 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von
20 97 bis 85 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia),



(Ia)



(Ib)

(b) mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15
25 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ib),

wobei L^a eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht
30 M_n von 300 bis 1000 und L^b eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 ist,

–A– für $-O-$, $-N(H)-$ oder $-N(R^1)-$ steht,

M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,

5 R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere $C(O)H$ -Gruppen trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte $-O-$ und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H
10 durch Alkylreste ersetzt sein können, und

R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 , NH_3^+ oder $C(O)H$ trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-
15 benachbarte $-O-$ und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 10
20 Gew.-% beträgt und an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.

Effektive Emulgatormischungen werden nicht nur bei Einsatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) mit hydrophilen Anteilen von mindestens 20 Gew.-%, sondern
25 auch bei Einsatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) mit hydrophilen Anteilen von mindestens 10 Gew.-% erhalten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Mischungen, welche – neben mindestens einer
Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) –

30 höchstens 99 Gew.-%, bevorzugt von 98 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 97 bis 85 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) enthalten, in der L^a eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 950, insbesondere von 350 bis 650, ist und/oder der Anteil von A-R an der Verbindung der

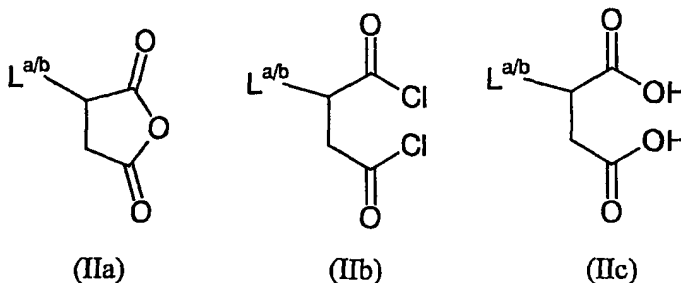
allgemeinen Formel (Ia) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-%, beträgt.

- 5 Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Mischungen, welche – neben mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) –

mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) enthalten, in denen L^b eine
10 Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 12000, insbesondere von 2300 bis 5000, ist und/oder der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, beträgt.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib). Hierbei wird Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure, bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäuredichlorid, besonders
20 bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid, zu Bernsteinsäurederivaten der allgemeinen Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) umgesetzt, wobei L^a eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 und L^b eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 ist.



Die Umsetzung erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Verfahren und beispielsweise analog zu den in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A 195 19 042, DE-A 43 19 671
30 und DE-A 43 19 672 beschriebenen Verfahren zur Umsetzung von Polyisobutylenen mit Maleinsäureanhydrid.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des entstandenen - mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten - Bernsteinsäureanhydridderivats kann über die Verseifungszahl [mg KOH/g Substanz] charakterisiert werden.

- 5 Die substituierten Bernsteinsäurederivate der allgemeinen Formel (IIa) und (IIb) werden anschließend nach dem Fachmann bekannten Verfahren mit polaren Reaktionspartnern ROH oder RR^1NH umgesetzt, wobei R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere C(O)H-Gruppen trägt
10 und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte -O- und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

- R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der
15 gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH_2 , NH_3^+ oder C(O)H trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte -O- und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können.

- 20 Bei den Alkylresten, die die H-Atome ersetzen können, handelt es sich um C_1 - C_4 -Alkylreste.

- Beispiele für geeignete polare Reaktionspartner ROH und RR^1NH sind Alkanolamine, Polyamine, Oligoalkohole, Polyole, Oligoalkylenglykole, Polyalkylenglykole sowie
25 Kohlenhydrate und Zucker. Polare Reaktionspartner können ebenfalls Ethylenoxid und/oder Propylenoxid sein. Die Umsetzung mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, deren (Block)Copolymeren, Ethylenoxid oder Propylenoxid ist bevorzugt. Zur Herstellung von niedermolekularen Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) ist darüber hinaus auch die Umsetzung mit Alkanolaminen wie Di-/Triethanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan und deren Salzen, Oligoalkoholen wie Sorbit und Pentaerithrit bzw.
30 Kohlenhydraten und Zuckern bevorzugt. Besonders bevorzugt für die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) ist die Umsetzung mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Cholin, Zuckern und Polyethylenglykol.

- 35 Die Menge des polaren Reaktionspartners wird so gewählt, daß der Anteil des hydrophilen Restes A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) mindestens 20

Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-%, beträgt. Auch Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in denen der hydrophile Anteil 10 bis 20 Gew.-% liegt, lassen sich nach den geschilderten Verfahren herstellen. Das Umsetzungsverhältnis der substituierten Bernsteinsäurederivate (IIa), (IIb) bzw. (IIc) zu den Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen, Polyolen, Oligoalkylenglykolen oder Polyalkylenglykolen beträgt im allgemeinen 1 : (0,75 bis 2), bevorzugt 1:(0,8 bis 1,2), besonders bevorzugt 1:1. Bei der Umsetzung mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid wird die Menge an Ethylen- und/oder Propylenoxid entsprechend der gewünschten Kettenlänge des hydrophilen Restes A-R gewählt.

10

Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib), in denen A = -O- und R ein monovalenter Rest eines Oligomeren oder Polymeren von Ethylen- und/oder Propylenoxid oder ein monovalenter Rest eines Blockcopolymeren von Ethylen- und Propylenoxid ist, lassen sich sowohl durch Umsetzung von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder deren (Block)Copolymeren mit den substituierten Bernsteinsäurederivaten (IIa), (IIb) oder (IIc) erhalten, als auch durch Umsetzung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit den substituierten Bernsteinsäurederivaten (IIa), (IIb) oder (IIc).

15

Durch die Umsetzung der substituierten Bernsteinsäurederivate (IIa), (IIb) oder (IIc) mit den genannten polaren Reaktionspartnern werden Bernsteinsäurehalbester oder -halbamide erhalten. Beim Einsatz von Alkanolaminen reagieren die Hydroxy- und/oder Aminogruppen, so daß im allgemeinen Gemische von Bernsteinsäurehalbestern und Bernsteinsäurehalbamiden erhalten werden. Wird Malein- oder Fumarsäuredichlorid als Ausgangsmaterial eingesetzt, so wird die nach den genannten Reaktionsschritten noch vorhandene C(O)Cl-Gruppe zur CO₂H-Gruppe hydrolysiert. Die vorhandene freie CO₂H-Gruppe in den Bernsteinsäurehalbestern und -halbamiden kann anschließend mit NH₃, Aminen, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen zu den entsprechenden Amin-, Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Salzen umgesetzt werden. Bei diesen Salzen handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib), in denen M⁺ für ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH₄⁺ steht, wobei in NH₄⁺ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können. Geeignete Amine für die Salzbildung sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die lineare C₁-C₄- oder verzweigte C₃-C₆-Alkylgruppen tragen. Diese Alkylgruppen können auch mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert sein. Beispiele für geeignete Alkylamine sind Diethylamin, Diisopropylamin, Trimethylamin, Mono-, Di- und Triethanolamin und Tris(hydroxymethyl)aminomethan.

30

35

Im allgemeinen werden zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000, bevorzugt von 350 bis 950, besonders bevorzugt von 350 bis 650, eingesetzt.

5

Zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) werden im allgemeinen Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000, bevorzugt von 2000 bis 12000, besonders bevorzugt von 2300 bis 5000, eingesetzt.

- 10 Von den Polyisobutylenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen haben. Darunter versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen Anteil an Vinylidengruppen von ≥ 70 Mol-%, bevorzugt von ≥ 80 Mol-%, besonders bevorzugt von ≥ 85 Mol-%.

15

Besonders bevorzugt werden solche Polyisobutylene eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n in den oben genannten Bereichen, einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen und eine einheitliche Polymergerüststruktur haben. Darunter werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyisobutylene verstanden, die zu mindestens 80 Gew.-%, 20 bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Isobutyleneinheiten aufgebaut sind.

- 25 Ganz besonders bevorzugt sind Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, einem hohen Gehalt an Vinylidengruppen und einheitlicher Gerüststruktur, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten M_w/M_n aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w und zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n .

- 30 Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, die im wesentlichen aus Isobutyleneinheiten aufgebaut sind und einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen aufweisen, sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Glissopal® von der BASF AG erhältlich, wie Glissopal® 1000 mit einem M_n von 1000, Glissopal® V 33 mit einem M_n von 550 und Glissopal® 2300 mit einem M_n von 2300.

35

Beispiele für geeignete Alkanolamine, Polyamine, Oligoalkohole, Polyole und Polyalkylenglykole, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden können, sind in der WO 00/15740 beschrieben.

- 5 Beispiele für Alkanolamine sind Monoethanolamin, Diethanolamin, 2-Amino-1-butanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, N-(2-Hydroxypropyl)-N'-(2-aminoethyl)piperazin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, 2-Amino-1-butanol, β -(2-Hydroxyethoxy)ethylamin, Glucamin, Glucosamin, 4-Amino-3-hydroxy-3-methyl-1-buten, N-(3-Aminopropyl)-4-(2-hydroxyethyl)piperidin, 2-Amino-6-methyl-6-heptanol, 5-Amino-1-pentanol, N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan, N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N-(2-Hydroxyethoxyethyl)ethylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, monohydroxypropyl-substituiertes Diethylentriamin, dihydroxypropyl-substituiertes Tetraethylenpentamin und N-(3-Hydroxybutyl)tetramethylendiamin.

15

Es können auch die Salze der genannten Alkanolamine eingesetzt werden. In diesen Salzen können gegebenenfalls ein oder mehrere der an N-Atome gebundenen H-Atome durch lineare C₁-C₆-Alkyl- oder verzweigte C₃-C₆-Alkylgruppen ersetzt sein. Beispielfhaft sei Cholin erwähnt.

20

Beispiele für geeignete Polyamine sind Polyalkylenpolyamine wie Polymethylenpolyamine, Polyethylenpolyamine, Polypropylenpolyamine, Polybutylenpolyamine und Polypentylenpolyamine; siehe auch "Ethylene Amines" in Kirk Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 2te Auflage, Band 7, S. 22-37, Interscience Publishers, New York 1965.

25

- Beispiele für geeignete Oligoalkohole und Polyole sind 1,2-Butandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 2,3-Hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, (Mono-, Di-)-Pentaerythritol, 1,7- und 2,4-Heptandiol, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- und 2,3,4-Hexantriol, 1,2,3- und 1,2,4-Butantriol, 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexanol, 1,10-Decandiol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Sorbit, Mannit und Inosit. Ferner sind auch C₅- und C₆-Zucker wie Glucose und Fructose geeignet.

30

- Beispiele für (Oligo)Alkylenglykole sind (Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-)Ethylenglykol, (Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-)Propylenglykol und (Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-)Butylenglykol.

35

Beispiele für Polyalkylenglykole sind Polytetrahydrofuran, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol. Bevorzugte Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykol und Polypropylenglykol. Besonders bevorzugt werden Polyethylenglykol und Polypropylenglykol und deren Blockcopolymere eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000, bevorzugt von 300 bis 2000, besonders bevorzugt von 500 bis 1500, aufweisen.

Solche Polyethylenglykole sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Pluriol® E von der BASF AG erhältlich, wie Pluriol® E 300 mit einem M_n von 300, Pluriol® E 600 mit einem M_n von 600, Pluriol® E 4000 mit einem M_n von 4000 und Pluriol® E 5000 mit einem M_n von 5000. Polyethylen-Polypropylenglykol-Blockcopolymere sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Pluronic® PE von der BASF AG erhältlich, wie Pluronic® PE 3500 mit einem M_n von 1900 und einem Ethylenoxidanteil von 50 Gew.-%.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfindungsgemäßen Mischungen in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt, so lassen sich stabile Vesikel erzeugen. Dies kann beispielsweise durch Einwirkung von Ultraschall erfolgen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfindungsgemäßen Mischungen sind zudem in vielfältiger Weise anwendbar, z. B. als Additive in Kraftstoffen und Schmierstoffen, als korrosionsinhibierender Zusatz in wasserhaltigen Flüssigkeiten sowie als Dispergatoren für anorganische und organische Feststoffdispersionen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfindungsgemäßen Mischungen lassen sich zudem als Tenside für Wasch- und Reinigungsformulierungen einsetzen. Zur Stabilisierung von anorganischen und organischen Feststoffdispersionen sind besonders die hochmolekularen Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) geeignet, die einen monovalenten Rest eines Polyethylenglykols als hydrophilen Block enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich auch als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen, bei denen die Öl-Phase von einem pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Öl oder Fett gebildet wird. Derartige Emulsionen werden im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich verwendet. Beispiele für solche Öle oder Fette sind Triglyceride und Glykolester der Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure.

Besonders vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt,

bei denen die Öl-Phase von einem Kraftstoff, leichtem oder schwerem Heizöl gebildet wird. Es können alle gängigen Kraftstoffarten eingesetzt werden, beispielsweise Dieselmotorenkraftstoff, Ottomotorenkraftstoff und Kerosin. Bevorzugt wird Dieselmotorenkraftstoff verwendet.

- 5 Generell ist eine Aufreinigung der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihrer Zwischenprodukte nicht notwendig; lediglich bei bestimmten Anwendungen, beispielsweise bei Verwendung dieser Verbindungen als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich, kann gegebenenfalls eine Aufreinigung nötig sein.

10

- Die Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen und/oder erfindungsgemäßer Mischungen als Emulgatoren bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen ist ebenso Gegenstand der Erfindung wie die Wasser-in-Öl-Emulsionen selbst. Erfindungsgemäße Wasser-in-Öl-Emulsionen enthalten im allgemeinen 95 bis 60 Gew.-% Öl, 3 bis 35 Gew.-%
15 % Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung und/oder einer erfindungsgemäßen Mischung.

- Erfindungsgemäße Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen können auch einen oder mehrere C₁-C₄-Alkohole und/oder Monoethylenglykol, insbesondere Monoethylenglykol, enthalten.
20 Die verwendete Menge an C₁-C₄-Alkohol und/oder Monoethylenglykol liegt bei Werten von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser. Durch die Zugabe von einem oder mehreren C₁-C₄-Alkoholen und/oder Monoethylenglykol kann beispielsweise der Temperaturbereich, in dem die Emulsion stabil ist, verbreitert werden.

- 25 Die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen weisen eine hohe Stabilität sowie einen guten Wirkungsgrad bei der Verbrennung auf. Es lassen sich weiterhin gute Abgaswerte erhalten, wobei, insbesondere bei Dieselmotoren, die Emission von Ruß und NO_x signifikant vermindert wird. Es läßt sich eine weitgehend vollständige und rückstandsfreie Verbrennung ohne Ablagerungen auf den Baugruppen des Verbrennungs-
30 apparatus, beispielsweise Einspritzdüsen, Kolben, Ringnuten, Ventilen und Zylinderkopf, erreichen.

- Die Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung können neben den oben erwähnten Bestandteilen noch weitere Komponenten aufweisen. Dies sind zum
35 Beispiel weitere Emulgatoren wie Natriumlaurylsulfat, quaternäre Ammoniumsalze wie Ammoniumnitrat, Alkylglykoside, Lecithine, Polyethylenglykolether und -ester,

Sorbitanoleate, -stearate und -ricinolate, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wie die Pluronic®-Typen der BASF AG. Bevorzugt werden als weitere Emulgatoren Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, beispielsweise Octyl- und Nonylphenolethoxylate, verwendet.

Bevorzugt wird für die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen eine Kombination aus einem oder mehreren der oben genannten weiteren Emulgatoren zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder deren Mischungen verwendet.

10

Werden diese weiteren Emulgatoren eingesetzt, so geschieht dies in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Menge dieses weiteren Emulgators wird dabei so gewählt, daß die Gesamtmenge an Emulgator die für die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder deren Mischungen alleine angegebene Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% nicht überschreitet.

15

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen mit dem Öl, dem Wasser und den weiteren, optional verwendbaren Komponenten vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert. Beispielsweise kann die Emulgierung in einem Rotormischer, per Mischdüse oder per Ultraschallsonde erfolgen. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Mischdüse des Typs verwendet wurde, wie sie in der Deutschen Anmeldung, Aktenzeichen: 198 56 604 der Anmelderin vom 08.12.1998 offenbart wird. Wasser-in-Öl-Emulsionen für den Kosmetikbereich lassen sich ebenso herstellen wie Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen weisen neben ihren oberflächenaktiven, grenzflächenaktiven und emulgierenden Eigenschaften auch eine schmierfähigkeitsverbessernde und korrosionsinhibierende Wirkung auf. Zudem verbessern sie das Verschleißschutzverhalten von Flüssigkeiten. Daher werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen als Additive für Schmierstoffe, Kraftstoffe und wasserhaltige Flüssigkeiten wie Kühlerflüssigkeiten oder Bohr- und Schneidflüssigkeiten verwendet. Diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

30

35

- Den Kraftstoffen und Schmierstoffen können die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen direkt – zusammen mit anderen Komponenten – zugegeben werden. Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen zuerst mit anderen Komponenten zu Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditivkonzentraten vermischt werden. Diese erfindungsgemäßen Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditivkonzentrate können unverdünnt oder verdünnt mit einem oder mehreren Lösungsmitteln oder Trägerölen den Kraftstoffen oder Schmierstoffen zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe in verdünnter Form.
- 5
- 10 Die Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, sowie wasserhaltige Flüssigkeiten, die die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen enthalten, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung und sollen im folgenden näher erläutert werden.
- 15 Erfindungsgemäße Kraftstoffe enthalten im allgemeinen – neben üblichen Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung und/oder eine erfindungsgemäße Mischung in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 20 bis 2000 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge.
- 20 Erfindungsgemäße Schmierstoffe enthalten im allgemeinen zwischen 90 und 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 95 und 99,5 Gew.-%, eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffes und zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung und/oder einer erfindungsgemäßen Mischung, bezogen auf die Gesamtmenge.
- 25 Erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate enthalten – neben üblichen Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung und/oder eine erfindungsgemäße Mischung in Anteilen von 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.
- 30 Übliche Komponenten für Kraftstoffe bzw. Kraftstoffadditiv-Konzentrate sind beispielsweise Additive mit Detergenswirkung, wie sie in der Deutschen Anmeldung der Anmelderin, Aktenzeichen 100 36 956.1, vom 28.7.2000 (Seite 14 ff.), in der Deutschen Anmeldung der Anmelderin, Aktenzeichen 100 03 105.6, vom 25.1.2000 und in der PCT-
- 35 Anmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen PCT/EP/01/00496 beschrieben sind. Die dort genannten Additive und weitere dort beschriebene Kraftstoffadditive mit polaren

Gruppierungen sind Bestandteil der vorliegenden Anmeldung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

In den erfindungsgemäßen Kraftstoffen und Kraftstoffadditiv-Konzentraten können auch Kraftstoffadditive enthalten sein, wie sie beispielsweise beschrieben sind in den europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 277 345, 0 356 725, 0 476 485, 0 484 736, 0 539 821, 0 543 225, 0 548 617, 0 561 214, 0 567 810, 0 568 873, den deutschen Patentanmeldungen DE-A 39 42 860, 43 09 074, 43 09 271, 43 13 088, 44 12 489, 44 25 834, 195 25 938, 196 06 845, 196 06 846, 196 15 404, 196 06 844, 196 16 569, 196 18 270, 196 14 349, sowie der WO-A 96/03479.

Weitere übliche Komponenten sind beispielsweise weitere korrosionsinhibierende Zusätze, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatistikmittel, metallorganische Verbindungen, Verschleißschutz-Additive, Farbstoffe und Cetanzahl-Verbesserer, Flow-Improver, Biozide wie Glutardialdehyd oder Glyoxal. Die Biozide werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

Beispiele für weitere korrosionsinhibierende Zusätze sind solche auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz.

Beispiele für Stabilisatoren sind solche auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure.

Beispiele für metallorganische Verbindungen sind Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl.

Beispiele für Cetanzahl-Verbesserer sind organische C₂-C₁₀-Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat, sowie anorganische Cetanzahl-Verbesserer für die wäßrige Phase wie Ammoniumnitrat. Bevorzugt werden 2-Ethylhexylnitrat und Ammoniumnitrat eingesetzt. Die Cetanzahl-Verbesserer werden üblicherweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Kraftstoff- und Schmierstoff-additivkonzentrate kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha, Isododecan, Mihagol (ein technisches Gemisch von C₁₀-C₁₂-Paraffinen), die Kraft- und Schmierstoffe selbst sowie Trägeröle in Betracht.

5

Trägeröle, die ebenfalls zur Verdünnung der Kraftstoff- und Schmierstoffadditivkonzentrate dienen, sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 100 bis 500", sowie synthetische Trägeröle auf Basis von Polyolefinen, (Poly)Ethern, (Alkylphenol-gestarteten) Polyethern, (aliphatischen) (Alkylphenol-gestarteten) Polyetheraminen, und Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole. Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind solche auf Basis von Polyolefinen, bevorzugt auf Basis von Polyisobutylen sowie von Poly- α -olefinen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 1800. Auch Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polybutenoxide und deren Mischungen sind geeignete Trägeröle. Weitere geeignete Trägeröle und Trägerölgemische sind beispielsweise beschrieben in den Druckschriften DE-A 38 38 918, DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, US 4,877,416 und EP-A 0 452 328.

Erfindungsgemäße wasserhaltige Flüssigkeiten enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen korrosionsinhibierenden Zusätzen, im allgemeinen in einem Anteil von etwa 1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtmenge.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

25

Ausführungsbeispiele

30 Beispiel 1: Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib)

Die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen findet sich in Tabelle 1.

Als Polyisobutylen wurde Glissopal® der BASF AG mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 380 bis 8400, einem Anteil an Vinylidenendgruppen von > 70 Mol.-%, einer Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,15 bis 1,8 und einer

35

Polymergerüststruktur mit mehr als 85% Isobutylen-Einheiten verwendet. Dieses Polyisobutylen diente als Ausgangsmaterial für die Synthese von mit einer Polyisobutylenyl-Gruppe substituiertem Bernsteinsäureanhydrid (PIBSA; = polyisobutylene succinic anhydride).

5

Als Polyethylenglykol wurde Pluriol® E der BASF AG mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000 eingesetzt. Als Polyethylen-/Polypropylen-glykol-Blockcopolymer wurde Pluronic® PE 3500 der BASF AG mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1900 und einem Ethylenoxidanteil von 50 Gew.-% eingesetzt.

10

Als Lösungsmittel wurden Heptan, Mihagol, ein Gemisch von C_{10} - C_{12} -Paraffinen der Firma Wintershall, sowie Solvesso® 150, ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe, der ExxonMobil Chemical eingesetzt.

15 Als Ionenaustauscher wurde der unter dem Namen Ambossol® kommerziell erhältliche der Firma Clariant eingesetzt.

Die Maleinierung der Polyisobutylene zu den entsprechenden Bernsteinsäureanhydriden erfolgte nach an sich bekannten Methoden und ist zum Beispiel in der DE-A 195 19 042, 20 der DE-A 43 19 671 und der DE-A 43 19 672 beschrieben.

Die erhaltenen Verbindungen wurden über die Säurezahl, die OH-Zahl, die Viskosität und/oder die IR-Spektren charakterisiert. Die OH-Zahl wurde bei Verwendung 25 hochsiedender Lösungsmittel lösungsmittelbereinigt bestimmt, d. h. daß die OH-Zahl der Verbindungen im jeweiligen Lösungsmittel gemessen und dann auf die Reinsubstanz extrapoliert wurde. Bei niedrigsiedenden Lösungsmitteln wie Heptan wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, und die OH-Zahl von der Reinsubstanz bestimmt.

Die Bestimmung der Viskositäten erfolgte stets gemäß DIN 51562.

30

Tabelle 1: Zusammensetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib)

35

| Verbindung | Glissopal® | Verseifungszahl von PIBSA | Polarer Reaktionspartner |
|------------|------------|------------------------------|-----------------------------|
|------------|------------|------------------------------|-----------------------------|

| | M_n | M_w/M_n | | |
|---|-------|-----------|------|---|
| A | 550 | 1,23 | 148 | $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NH}$ |
| B | 550 | 1,23 | 148 | $(\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{CNH}_2$ |
| C | 750 | 1,31 | 120 | D-Sorbit |
| D | 380 | 1,15 | 210 | Pluriol®E 300 |
| E | 550 | 1,23 | 147 | Pluriol®E 300 und $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NH}$ |
| F | 1000 | 1,31 | 95 | Pluriol®E 600 |
| G | 2300 | 1,52 | 40 | Pluriol®E 1500 |
| H | 5200 | 1,38 | 18,3 | Pluriol®E 4000 |
| I | 8400 | 1,45 | 12,0 | Pluriol®E 5000 |
| J | 1000 | 1,31 | 95 | $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NH}$ |
| K | 1000 | 1,31 | 95 | Pluronic® PE 3500 |
| L | 550 | 1,31 | 148 | Cholin |
| M | 1000 | 1,31 | 95 | Monoethylenglykol |
| | 2300 | 1,52 | 40 | |

Herstellung der Verbindung A:

- 5 Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 250 g PIBSA 550 befüllt und auf 90°C erwärmt. 67 g Diethanolamin werden via Tropftrichter binnen 5 Minuten dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Nach 2 Stunden bei 170°C wird das braune Reaktionsprodukt bei 100°C filtriert.

10

Herstellung der Verbindung B:

- Ein 2l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 525 g PIBSA 550, 650 g Solvesso® 150 und 175 g Trihydroxymethylaminomethan (TRIS)
- 15 befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; die Reaktionsdauer beträgt 3 Stunden. Die OH-Zahl wurde lösungsmittelbereinigt zu 250 bestimmt.

Herstellung der Verbindung C:

Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 310 g PIBSA 750 und 60 g D-Sorbit befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 160°C bzw.
5 220°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; nach 3 Stunden bei 220°C wird mit 200 g Mihagol verdünnt und heiß filtriert. Man erhält eine gelbe, zähviskose Produktlösung (65%).

10 Herstellung der Verbindung D:

Ein 2l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 350 g Pluriol® E 300 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter werden bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 650 g PIBSA 380 in 350 g
15 Heptan dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Heptan wird dabei bei reduziertem Druck (350 mbar) abdestilliert. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man ein gelbes Produkt mit einer Viskosität von 105 mm²/s (100°C); OH-Zahl: 70, Säure-Zahl: 73; IR: intensive Bande bei 1735 cm⁻¹ (Ester).

20

Herstellung der Verbindung E:

Ein 2l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 300 g Pluriol® E 300 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen
25 Tropftrichter werden bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 750 g PIBSA 550 in 450 g Heptan dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Heptan wird dabei bei reduziertem Druck (350 mbar) abdestilliert. Nach 3 Stunden bei 140°C werden bei 95°C portionsweise 105 g Diethanolamin zugegeben. Nach weiteren 20 Minuten bei 95°C wird das orangebraune Produkt heiß filtriert. OH-Zahl: 55; IR: intensive
30 Bande bei 1736 cm⁻¹ (Ester).

Herstellung der Verbindung F:

35 Ein 2l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 400 g Pluriol® E 600 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen

- 22 -

- Tropftrichter wird bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 790 g PIBSA 1000 in 450 g Heptan dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Heptan wird dabei unter reduziertem Druck (350 mbar) abdestilliert. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man ein gelbes Produkt mit einer Viskosität von 1650 mm²/s (100°C). OH-Zahl: 43; SZ: 40; IR: intensive Bande bei 1734 cm⁻¹ (Ester).

Herstellung der Verbindung G:

- Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 150 g Pluriol® E 1500 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter wird bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 280 g PIBSA 2300 in 300 g Mihagol dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man eine gelbe, hochviskose Produktlösung. Viskosität 1750 mm²/s, 100°C; OH-Zahl: 9; SZ: 8,1; IR: Bande bei 1736 cm⁻¹.

Herstellung der Verbindung H:

- Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 150 g Pluriol® E 4000 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter wird bei 80 °C binnen 5 Minuten eine Lösung von 250 g PIBSA 5200 in 300 g Mihagol dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man eine beigefarbenes Wachs. OH-Zahl: 4,3; SZ: 3,5; IR: Bande bei 1736 cm⁻¹ (Ester).

Herstellung der Verbindung I:

- Die Synthese erfolgt analog der Synthese der Verbindung H aus PIBSA (Basis: reaktives PIB 8400; $M_w/M_n = 1,45$) und Pluriol® E 5000. Das Produkt wird als cremefarbenes Wachs (60%ig in Mihagol) isoliert; IR: 1737 cm⁻¹.

- Herstellung der Verbindung J für Vergleichsbeispiel 1:

Die Synthese erfolgt analog der Synthese der Verbindung A aus PIBSA 1000 (Basis: reaktives PIB 1000; $M_w/M_n = 1,31$) und Diethanolamin (siehe auch US 4,708,753). Das Produkt wird als braune, hochviskose Flüssigkeit isoliert, und hat einen geringeren hydrophilen Anteil A-R als Verbindung A.

5

Herstellung der Verbindung K:

Die Synthese erfolgt analog der Synthese der Verbindung F aus PIBSA 1000 (Basis: reaktives PIB 1000; $M_w/M_n = 1,31$) und Pluronic® PE 3500. Das Produkt wird als orangegelbe, hochviskose Flüssigkeit isoliert. Viskosität: $2100 \text{ mm}^2/\text{s}$; 100°C .

10

Herstellung der Verbindung L:

15

Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 75 g einer 45%-igen methanolischen Lösung von Cholin der Firma Fluka und 150 g Mihagol befüllt. Methanol wird anschließend bei 50°C und reduziertem Druck (50 mbar) entfernt (45 Minuten). Zu dieser Suspension dosiert man 200 g PIBSA 550 und erwärmt innerhalb von 15 Minuten auf 90°C . Nach 60 Minuten wird auf 170°C erhöht und weitere zwei Stunden gerührt. Das braune Reaktionsprodukt wird bei 100°C filtriert.

20

Herstellung der Verbindung M für Vergleichsbeispiel 2:

25

Ein 1l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 300 g PIBSA 2300, 200 g PIBSA 1000 sowie 200 g Mihagol befüllt und auf 95°C erwärmt. Bei 95°C werden 17,2 g Ethylenglykol dosiert. Das Gemisch wird auf 130°C erwärmt und bei dieser Temperatur drei Stunden gerührt. Das braune Reaktionsprodukt wird bei 100°C filtriert.

30

Der Emulgator des Vergleichsbeispiels 2 wurde dem Prinzip der WO 00/15740 nach, Beispiel C-1, S. 34, hergestellt.

35

Herstellung der Verbindung N für Vergleichsbeispiel 3:

(Die Herstellung erfolgt analog zu Verbindung F. Verbindung F enthält jedoch einen Anteil A-R von 35,3%, während in Verbindung N der hydrophile Anteil A-R 15,4% beträgt.)

5

Ein 2l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 100 g Pluriol® E 200 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter wird bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 590 g PIBSA 1000 in 450 g Heptan dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Heptan
10 wird dabei unter reduziertem Druck (350 mbar) abdestilliert. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man ein bernsteinfarbenes Produkt mit einer Viskosität von 1450 mm²/s (100°C).

Beispiel 2: Herstellung der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen

15

Die Herstellung bzw. die Zusammensetzung der Kraftstoffgemische ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die hydrophilen bzw. wasserlöslichen Bestandteile wurden vorab in der wässrigen Phase
20 gelöst, lipophile Komponenten im Dieselöl. Mit einem Ultra-Turrax® (Jahnke und Kunkel Laborgerät T25) wurden 500 g dieser Mischung mit 100 ml Wasser 15 min lang mit einer Umdrehungszahl von 24000/min homogenisiert. Die Herstellung der Emulsion im technischen Maßstab bzw. die motorischen Tests erfolgte analog der DE-A 198 56 604 der Anmelderin (angemeldet am 8.12.1998), mit einer dort beschriebenen Mischdüse. Der
25 Druck im Mischapparat betrug bei einem Umsatz von (gesamt) 12 kg/h 50 bis 200 bar (vor der Blende), bevorzugt 120 bar.

Tabelle 2 (siehe nächste Seite): Zusammensetzung der Emulsionen

30

* Als Biozid wurde entweder Glyoxal oder Glutaraldehyd verwendet.

In den Beispielen 1, 2, 6 und 7 wurden erfindungsgemäße niedermolekulare Verbindungen, in den Beispielen 3, 4 und 5 wurden erfindungsgemäße Mischungen aus nieder- und
35 hochmolekularen Verbindungen eingesetzt.

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | Vgl. 1 | Vgl. 2 | Vgl. 3 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|--------|--------|--------|
| Verbindung [Gew.-%] | | | | | | | | | | |
| A | 1,4 | - | - | - | 1,5 | - | - | - | - | - |
| B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| C ₁₃ -Oxoalkoholethoxylat mit 5 [-CH ₂ -CH ₂ -O]-Einheiten | 0,2 | 0,2 | - | - | - | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Alkylphenol-ethoxylat | 0,2 | - | 0,2 | 0,3 | 0,3 | - | - | - | - | - |
| C | - | - | - | 1,3 | - | - | - | - | - | - |
| D | - | - | 1,5 | - | - | - | 0,5 | - | - | - |
| E | - | - | - | - | - | 1,8 | - | - | - | - |
| F | - | 0,3 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| G | - | - | 0,2 | - | 0,3 | - | - | - | - | - |
| H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| I | - | - | - | 0,4 | - | - | - | - | - | - |
| J | - | - | - | - | - | - | - | 1,8 | - | - |
| K | - | - | - | - | - | - | 1,0 | - | - | - |
| L | - | 1,6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| M | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,7 | - |
| N | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,7 |
| Diesel (EN 590) | 76,3 | 76,0 | 76,1 | 76,2 | 76,0 | 76,5 | 76,2 | 76,0 | 76,1 | 76,1 |
| Wasser | 20 | 20 | 20 | 15 | 20 | 15 | 20 | 15 | 15 | 15 |
| Methanol | - | - | - | 2 | - | 3 | - | - | - | - |
| Ethylenglykol | - | - | - | 3 | - | 2 | - | 5 | 5 | 5 |
| Biozid* | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,3 | 0,4 | - | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| NH ₄ NO ₃ | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |

Beispiel 3: Untersuchungen zur Stabilität der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen

- 5 Die Größe der Wassertropfen wurde physikalisch per Laserbeugung (X3,2-Werte) mit einem Malvern Mastersizer 2000 der Firma Malvern Instruments GmbH bestimmt. Die Meßmethode ist beispielsweise beschrieben in Terence Allen, Particle Size Measurement,

Volume 1, 5th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands 1999. In Abhängigkeit von der tatsächlich vorliegenden Größenverteilung kommen neben der Laserlichtbeugung noch weitere Methoden wie z. B. die dynamische Lichtstreuung, Einzelpartikelzähler und Ultraschallextinktion in Frage.

5

Die Größe der Wassertropfen ist ein Maß für die Güte der Emulsion. Je kleiner die Tropfengröße, desto besser bzw. stabiler ist die Emulsion. Die entsprechenden Werte für die Tropfengröße (die X_{3,2}-Werte) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wie Tabelle 3 zu entnehmen ist, weisen die Emulsionen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als auch der erfindungsgemäßen Mischungen zum Teil deutlich kleinere Tropfengrößen auf als die Vergleichsemulsionen. Daß die Tropfengröße wirklich ein Maß für die Stabilität der Emulsion bei Raumtemperatur ist, zeigt sich an den durch Lagerversuche ermittelten Werten für die Stabilität. Die Emulsionen mit größeren Tropfengrößen weisen auch eine schlechtere Lagerstabilität auf.

15

Tabelle 3: Tropfengröße und Stabilität der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | Vgl. 1 | Vgl. 2 | Vgl. 3 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|--------|--------|
| Tropfengröße (X _{3,2} -Wert) [µm] | 2,9 | 2,2 | 1,0 | 3,1 | 2,5 | 3,2 | 2,7 | 5,4 | 6,2 | 6,8 |
| Lagertest (Raum- temperatur)* [% Emulsion] | 86 | >95 | >95 | 91 | 89 | 79 | 77 | 61 | 58 | 49 |
| Lagertest (70°C)** [% Emulsion] | 91 | 100 | 100 | 89 | 93 | 80 | 82 | 73 | 75 | 69 |
| Lagertest (-20°C)** [% Emulsion] | - | 65 | - | 91 | 95 | 89 | - | 62 | 64 | 63 |

* 12 Wochen; ** 1 Woche

20 Die Stabilität der Emulsionen wurde in einem statischen Lagertest bei 20°C (12 Wochen lang) und zusätzlich unter wechselnden Temperaturen (-20°C und 70°C, jeweils 1 Woche lang) überprüft. Hierzu wurde die Emulsion in einen skalierten 100 ml-Standzylinder gefüllt und nach den angegebenen Bedingungen auf ihre Güte hin optisch begutachtet.

Verglichen mit der Verwendung von Emulgatoren aus dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiele) ist unter Verwendung der erfindungsgemäßen Emulgatoren und deren Gemische eine zum Teil signifikante Verbesserung der Lagerstabilität zu beobachten. Die Beurteilung der Lagerversuche bei -20°C erfolgte anschließend bei Raumtemperatur. Die Emulsion gemäß Beispiel 2 ist nach dem Auftauen auch ohne Frostschutzzusatz (z. B. Monoethylenglykol) vergleichsweise homogen. Ansonsten erfolgte nach bzw. auch schon bei Erwärmung eine Phasenseparation, ein sogenanntes "Brechen" der Emulsion.

Ein Vergleich der Qualität der erfindungsgemäßen Emulsionen mit einer Emulsion nach der WO 00/15740 (Beispiel C-1, S. 34, Vergleichsbeispiel 2) beweist, daß eine Kombination einer niedermolekularen Komponente und einer höhermolekularen Komponente zu einer entsprechend verbrückten Verbindung zu einem signifikant schlechteren Emulgator führt als eine erfindungsgemäße Mischung der isolierten Verbindungen.

15

Beispiel 4: Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Rostschutz- und Verschleißschutzadditive

Ein 20 x 40 mm großes Eisenblech wird mit 40 µm Glasperlen gestrahlt und anschließend – in Anlehnung an ASTM D-665 – in die unter Beispiel 2 hergestellten Emulsionen getaucht und bei 40 ± 1°C für 24 Stunden gelagert. Nach 24 Stunden wird das Eisenblech auf Rostbildung hin untersucht. Hierbei bedeuten:

- ++ keine Rostbildung;
- +0, geringfügiger Rostansatz;
- 0, Rostbildung auf mehr als 25% der Fläche des Testblechs;
- Rostbildung auf mehr als 50% des Testblechs.

Wie den Ergebnissen der Tabelle 4 zu entnehmen ist, konnte bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als korrosionsinhibierende Zusätze teilweise nur geringfügiger Rostansatz beobachtet werden. Im Gegensatz dazu trat bei Verwendung von C₁₃-Oxoalkohol-Ethoxylat auf mehr als 50% der Fläche des Testblechs Rostbildung auf.

Beispiel 5: Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Kraftstoffen und deren Verschleißschutz-Verhalten

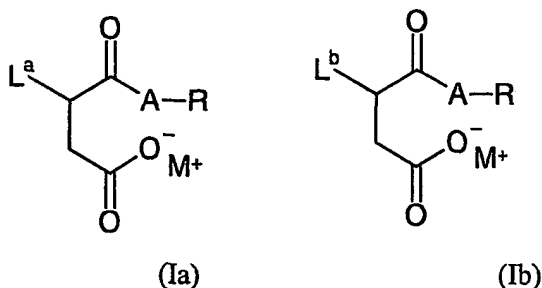
- In einem unadditivierten Diesel-Kraftstoff (Miro, Karlsruhe) wurden jeweils die tabellarisch aufgeführten Verbindungen gelöst. Die Konzentration an Additiv im Dieselkraftstoff betrug 75 ppm. Die Beurteilung des Verschleißschutzverhaltens erfolgte
- 5 per HFRR-Test (High Frequency Roller Rig Test), der gemäß ISO 12156-1 durchgeführt wurde. Die Länge der entstehenden Riefen wurde vermessen und als Maß für den Verschleiß herangezogen. Je kürzer die Riefen waren, desto besser war der Verschleißschutz des zugeführten Additivs. Zum Vergleich wurde unaddivierter Diesel-
- 10 Kraftstoff verwendet. Wie Tabelle 4 zu entnehmen ist, schützten die erfindungsgemäßen Verbindungen vor Verschleiß.

Tabelle 4:

| Additiv | Länge der Riefen [μm] | Korrosion |
|---------------|------------------------------------|-----------|
| Verbindung B | 380 | +0 |
| Verbindung C | 490 | -0 |
| Verbindung D | 315 | +0 |
| Verbindung E | 295 | ++ |
| Verbindung F | 320 | ++ |
| Verbindung G | 420 | +0 |
| Verbindung J | 495 | -0 |
| unadditiviert | 605 | -- |

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib)



wobei L^a für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 steht,

L^b für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 steht,

$-A-$ für $-O-$, $-N(H)-$ oder $-N(R^1)-$ steht,

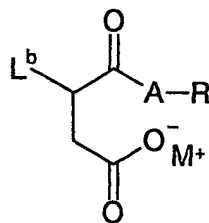
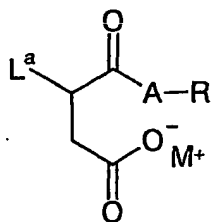
M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere $C(O)H$ -Gruppen trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte $-O-$ und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 , NH_3^+ oder $C(O)H$ trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte $-O-$ und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L^a für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 950, insbesondere von 350 bis 650, und L^b für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000 bis 12000, insbesondere von 2300 bis 5000, steht.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß L^a und L^b für eine Polyisobutylenylgruppe stehen, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweist.
4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß L^a und L^b für eine Polyisobutylenylgruppe stehen, die zu mindestens 80 Gew.-% aus Isobutyleneinheiten aufgebaut ist.
5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-% beträgt.
6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß A = -O- und R ein monovalenter Rest eines Oligomeren oder Polymeren von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid oder ein monovalenter Rest eines Blockcopolymeren von Ethylen- und Propylenoxid ist.
7. Mischung enthaltend
 - (a) höchstens 99 Gew.-%, bevorzugt von 98 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 97 bis 85 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia),



(Ia)

(Ib)

- (b) mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ib),

5

wobei L^a eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 und L^b eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 ist,

10

$-A-$ für $-O-$, $-N(H)-$ oder $-N(R^1)-$ steht,

M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,

15

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere C(O)H-Gruppen trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte $-O-$ und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2- oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

20

R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH_2 , NH_3^+ oder C(O)H trägt und gegebenenfalls ein oder mehrere nicht-benachbarte $-O-$ und/oder sekundäre Amine und/oder tertiäre Amine enthält, und wobei in den NH_2- oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

25

der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 10 Gew.-% beträgt und an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.

30

8. Mischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-%, und/oder an der Verbindung der

35

allgemeinen Formel (Ib) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, beträgt.

9. Mischung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß L^a und/oder L^b für
5 eine Polyisobutylenylgruppe stehen, die zu mindestens 80 Gew.-% aus Isobutylen-
einheiten aufgebaut ist.
10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib)
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem Polyisobutylen mit Fumarsäure-
10 dichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder
Maleinsäureanhydrid umgesetzt, das erhaltene Reaktionsprodukt mit Ethylenoxid,
Propylenoxid, Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen, Polyolen,
Oligoalkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, Kohlenhydraten oder Zuckern zur
15 Reaktion gebracht und die vorhandene freie Carboxylgruppe gegebenenfalls mit
NH₃, einem Amin oder einem (Erd)Alkalimetallsalz in das entsprechende Salz
überführt wird.
11. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) gemäß
einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder einer Mischung gemäß einem der Ansprüche
20 7 bis 9 als oberflächenaktive Substanz, als Emulgator, als Verschleißschutzadditiv,
als schmierfähigkeitsverbessernder oder korrosionsinhibierender Zusatz in
Kraftstoffen, Schmierstoffen, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-
Konzentraten oder als korrosionsinhibierender Zusatz in wasserhaltigen
Flüssigkeiten.
25
12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei die Verbindung und/oder die Mischung als
Emulgator bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen, insbesondere von
Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, oder als Tensid für industrielle und kosmetische
Wasch- und Reinigungsformulierungen verwendet wird.
30
13. Kraftstoff, Schmierstoff, Kraftstoffadditivkonzentrat, Schmierstoffadditiv-
konzentrat und wasserhaltige Flüssigkeit enthaltend eine oder mehrere
Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 6 und/oder eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9,
35 vorzugsweise Wasser-in-Kraftstoff-Emulsion enthaltend 60 bis 95 Gew.-%
Kraftstoff, vorzugsweise Dieselmotorkraftstoff, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10

Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 als Emulgator.

- 5 14. Wasch- und Reinigungsformulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9.
- 10 15. Emulsion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß neben einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) ein oder mehrere weitere Emulgatoren, vorzugsweise Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate oder Alkylphenoethoxylate, und/oder ein oder mehrere Biozide, bevorzugt NH₄NO₃ und/oder Glyoxal, besonders bevorzugt Glyoxal, vorhanden sind.
- 15 16. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 13 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweiligen Komponenten miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert werden, vorzugsweise in einer Mischdüse.